

10/55224

1 JC09 Rec'd PCT/PTO 17 OCT 2009

UTILISATION DE DISPERSONS POUR AMELIORER LE MAINTIEN DE  
FLUIDITE DE BETON

La présente invention concerne les dispersants pour bétons, et plus particulièrement l'utilisation d'un dispersant de type polycarboxylique pour prolonger le maintien de fluidité de compositions de béton. Elle 5 concerne également de telles compositions de béton.

Les dispersants sont utilisés dans la préparation de matériaux à prise hydraulique afin de réduire la teneur en eau, tout en conservant un maintien de fluidité et/ou une faible perte par affaissement pendant la durée 10 nécessaire pour leur mise en forme.

Ces dispersants sont parfois désignés comme réducteurs d'eau, fluidifiants, plastifiants ou encore, lorsqu'ils sont mis en œuvre avec un plus fort dosage, superplastifiants.

15 Ces additifs permettent d'obtenir des compositions de béton à la consistance souhaitée avec des teneurs réduites en eau et, par voie de conséquence, une amélioration de résistance mécanique des compositions de béton durci.

20 Ainsi, il est connu d'utiliser à titre de dispersants des composés gluconates ou lignosulfonates. Cependant, ces dispersants permettent d'obtenir des compositions de béton conservant leur fluidité pendant une durée limitée. Or lorsque le béton est préparé dans 25 une centrale avant d'être acheminé sur le chantier sous forme prête à l'emploi, il est souhaitable de pouvoir conserver le maintien de fluidité pour une durée allant jusqu'à 60 minutes, mieux 90 minutes, voire au-delà.

Un dosage plus important en dispersant risque 30 toutefois d'entraîner des retards de prise du béton incontrôlés.

Par ailleurs, ces dispersants présentent comme

inconvénient d'être efficace qu'à des températures très limitées. Ainsi, on constate qu'ils conduisent à des résultats insatisfaisants à des températures élevées, par exemple de 30°C.

5 Enfin, il se révèle difficile d'obtenir une maniabilité satisfaisante lors de la mise en œuvre de ces dispersants dans des compositions de béton comprenant des ciments dits avec ajouts. Ces ciments sont notamment utilisés pour les bétons de classe B25 à B40.

10 Ces dernières années, des dispersants à base de polycarboxylates ont été développés.

Ainsi, la demande FR 2 776 285 décrit des dispersants obtenus par estérification partielle d'un acide polycarboxylique avec un polyéther pour des 15 compositions de ciment.

Le but de la présente invention est donc de proposer un dispersant permettant de prolonger le maintien de fluidité de compositions de béton ayant une valeur de slump comprise entre 12 et 20 cm.

20 Un autre but est de proposer un tel dispersant qui soit polyvalent, et notamment compatible avec des compositions de béton comportant différents types de ciment.

Un autre but est de proposer un tel dispersant qui 25 soit efficace à une température comprise entre 2 et 30°C.

La présente invention repose sur la constatation que l'utilisation de polycarboxylates spécifiques dans les compositions de béton ayant une valeur de slump comprise entre 12 et 20 cm permet de prolonger 30 significativement leur maintien de fluidité sans pour autant présenter les inconvénients des dispersants de l'art antérieur.

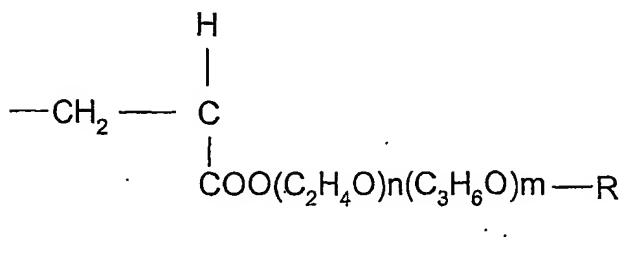
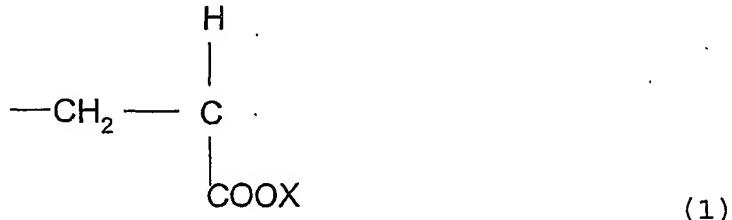
La valeur de slump permet d'évaluer la plasticité et donc la maniabilité d'une composition de béton. Elle

est déterminée en mesurant l'affaissement d'un échantillon de béton humide coulé dans un récipient conique spécifique (cône d'Abrahams) puis démoulé. La valeur du slump diminue alors avec l'hydratation du béton, et le temps. Ainsi, on distingue des valeurs de slump à l'état frais ( $T_0$ ) de celles à 30, 60 ou 90 minutes.

Ainsi, on entend dans le cadre du présent exposé par le terme « maintien de fluidité » le fait qu'une composition de béton présente une valeur de slump après 90 minutes ( $T_{90}$ ) d'au moins 60%, de préférence 70% et encore mieux 80% de la valeur de slump à l'état frais ( $T_0$ ).

Plus précisément, l'invention a pour objet l'utilisation de polycarboxylates de polyoxyalkylène comprenant au moins 50%, de préférence au moins 75% en nombre d'un enchaînement linéaire aléatoire d'unités structurelles (1) et (2) représentées par les formules suivantes :

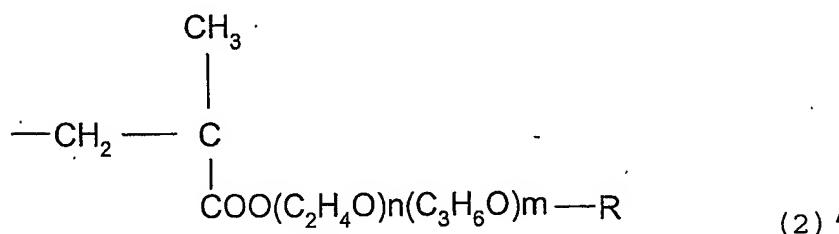
20



25 dans lesquelles X représente un atome d'hydrogène, un métal alcalin, un métal alcalino-terreux ou un ammonium, lesdites unités structurelles (1) pouvant être

identiques ou différentes ; n est un nombre entier variant de 0 à 24, m est un nombre entier variant de 0 à 24 avec  $m < n$ , les groupes d'oxyde de propylène pouvant être distribués ou non de façon aléatoire parmi les 5 groupes d'oxyde d'éthylène, R représente un groupe alkyle ou alcényle de 1 à 24, de préférence 1 à 18 atomes de carbone, lesdites unités structurelles (2) pouvant être identiques ou différentes ; le rapport du nombre d'unités structurelles (2), sur le nombre total des unités 10 structurelles (1) et (2), étant compris entre 20 et 80%, de préférence entre 40 et 60%, seuls ou en mélange pour améliorer le maintien de fluidité de compositions de béton ayant une valeur de slump comprise entre 12 et 20 cm.

15 Le polycarboxylate de polyoxyalkylène peut renfermer en outre au plus 50 %, de préférence au plus 25% en nombre d'unités structurelles autres que les unités structurelles (1) et (2). De préférence, il s'agit d'unités structurelles dérivées de l'acide méthacrylique 20 (1)' et (2)'



25 dans lesquelles n, m, x et R ont la signification donnée ci-dessus.

Avantageusement, le polycarboxylate de

polyoxyalkylène comporte 5 à 45%, de préférence 5 à 20% en nombre d'unités structurelles (1)' et (2)'.

A titre d'exemple d'autres unités structurelles pouvant être présentes, on peut citer des unités formées 5. à partir de monomères insaturés comprenant des groupements sulfonés ou des groupements d'esters d'alkyles. A titre de telles unités, on évitera cependant une présence excessive de monomères connus dans l'art pour engendrer un retard suffisamment marqué des temps de 10 prise comme, par exemple, des monomères phosphonés ou phosphatés.

Conformément à une variante préférentielle de l'invention, le dispersant de type polycarboxylique comprend au moins 80%, de préférence au moins 90% en 15 nombre d'unités structurelles (1) et (2), plus préférentiellement 95%, et tout particulièrement 100% en nombre d'unités structurelles (1) et (2), en ne prenant pas en compte les unités servant de terminaisons de chaîne liées aux méthodes d'amorçage de polymérisation et 20 de contrôle de longueur de chaîne.

De préférence encore, le dispersant a une structure chimique présentant l'une ou plusieurs des caractéristiques qui suivent :

- m est égal à zéro ;
- 25 - n est un nombre entier variant de 3 à 24 ;
- n est un nombre entier variant de 5 à 24 ;
- n est égal à zéro ;
- R représente un groupe alkyle ou alcényle de 1 à 30 18 atomes de carbone, tel que méthyle, éthyle, propyle, butyle, oléyle, stéaryle ou palmitique.

De préférence, le dispersant présente un rapport du nombre d'unités structurelles (2), qui correspondent à des esters des unités structurelles (1), sur le nombre total des unités structurelles (1) et (2), qui est

compris entre 20 et 80%, de préférence entre 40 et 60%. Les mêmes préférences s'appliquent aux unités structurelles (1)' et (2)' éventuellement présentes dans la limite de 25 % en nombre.

5 Selon un mode particulier de l'invention, le dispersant comprend 0,1 à 2%, en particulier 0,5 à 1,5% d'unités structurelles (2) présentant l'une au moins parmi les caractéristiques suivantes :

10 - n est égal à 0 ;  
- m est différent de 0 ;  
- R représente un groupe alkyle ou alcényle de 6 à 24 atomes de carbone.

15 La masse molaire moyenne en poids MW du dispersant utilisé selon l'invention, mesurée par chromatographie d'exclusion stérique avec un étalonnage polyéthylène glycol varie généralement d'environ 7000 à 50000 g/mole.

Le dispersant est habituellement utilisé sous forme liquide.

Ainsi, selon un autre aspect de l'invention, le 20 dispersant utilisé se présente sous forme de solution aqueuse de 20 à 40% d'extrait sec.

Avantageusement, la quantité de dispersant, additionné à la composition de béton, est comprise entre 0,2 et 0,8% en liquide, en particulier entre 0,25 et 25 0,75% en liquide, par rapport à la quantité de ciment.

L'indication « en liquide » se réfère à la quantité en poids de dispersant formulé. Ainsi, pour une formulation à 30 % d'extrait sec, le dispersant est généralement ajouté à raison de 0,05 à 0,3, de préférence 30 0,06 à 0,24, et en particulier 0,075 à 0,225 % en poids par rapport à la quantité de ciment.

Divers autres additifs connus de l'homme de l'art pour les compositions de béton peuvent entre autre être ajoutés à ces compositions de béton frais. A titre

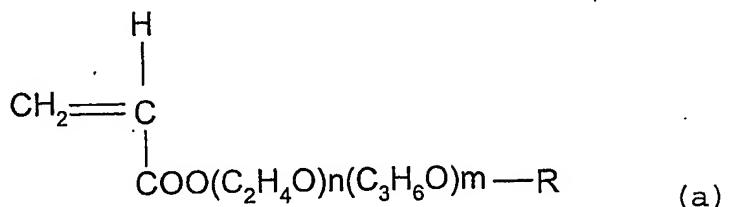
d'exemple, on peut citer des accélérateurs de prise, les entraîneurs d'air, les antimousses ou les retardateurs de prise.

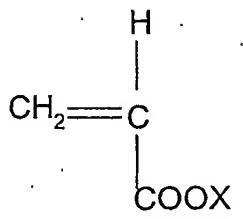
Les compositions de béton peuvent comprendre à 5 titre de liant hydraulique différents types de ciments, tels que par exemple les ciments CEM I, CEM II. Parmi ceux-ci, les ciments CEM I ne comportent pas d'ajouts. Il est néanmoins possible d'additionner des ajouts comme les laitiers, les cendres volantes, les fillers calcaire, les 10 fillers siliceux à ces ciments. Les compositions de béton peuvent être des bétons de classes de résistances différentes, tel que les B25, les B30, les B35 ou encore les B40.

L'invention a également pour objet une composition 15 de béton frais ayant une valeur de slump T0 comprise entre 12 et 20 compréhendant le dispersant tel que décrit ci-dessus.

Divers procédés de fabrication du dispersant utilisés dans le cadre de l'invention peuvent être 20 envisagés.

Selon un premier mode de fabrication, le dispersant sélectionné peut être obtenu par copolymérisation d'un monomère a représenté par la formule A suivante avec au moins un monomère b, sélectionné parmi les composés 25 représentés par la formule B suivante.

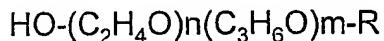




(b)

dans lesquelles X, n, m et R ont la signification donnée ci-dessus.

Selon un second mode de fabrication, le dispersant 5 peut être obtenu par estérification partielle, catalysée à l'aide d'une base, par réaction d'un acide polyacrylique avec un polyéther contenant un groupe hydroxyle pouvant réagir avec une fonction carboxylique, éventuellement salifiée, dudit acide polyacrylique de 10 formule générale :



dans laquelle n, m et R sont tels que définis ci-dessus.

Dans le cadre du second mode de fabrication du 15 dispersant, l'acide polyacrylique est obtenu par polymérisation d'un mélange de monomères comprenant au moins 50%, de préférence au moins 75% en mole d'acide acrylique et au plus 50%, de préférence au moins 25% en mole d'un co-monomère différent tel que l'acide 20 méthacrylique. De préférence, il s'agit cependant de 80, 90, 95, et tout particulièrement de 100% en mole d'acide acrylique sans tenir compte des extrémités.

La base généralement utilisée pour catalyser la 25 réaction d'estérification partielle est un hydroxyde de métal alcalin, de préférence du sodium ou du lithium. On peut cependant également mettre en œuvre une autre base telle qu'une amine tertiaire.

Pour plus de détails concernant la préparation des dispersants, il est renvoyé à la demande de brevet FR 2 30 776 285, laquelle est incorporée par référence.

Parmi ces procédés décrits, le procédé d'estérification partielle catalysée par une base est préféré. En effet, il semble que dans ce mode de fabrication la teneur en réactif résiduel soit très limitée.

Le dispersant tel que défini ci-dessus peut être utilisé seul ou en mélange. Il peut également être utilisé en combinaison avec d'autres dispersants habituels, comme par exemple ceux issus de la condensation du formaldéhyde et de naphtalène sulfonée ou ceux issus de la condensation du formaldéhyde et de mélamine sulfonée, dès lors que ceux-ci ne manifestent aucun effet significatif sur le maintien de fluidité.

Les exemples non limitatifs ci-après illustrent la présente invention.

#### EXEMPLES

##### Préparation des dispersants

###### 20 Premier mode de préparation

Selon le premier mode de préparation le dispersant est préparé par copolymérisation :

- d'acide acrylique, commercialisé par la société Sigma Aldrich ;
- 25 - avec un méthacrylate de méthyle polyéthylène glycol, de masse molaire moyenne en poids variable commercialisé par la société Sigma Aldrich.

###### Second mode de préparation

30 Selon le second mode de préparation par estérification partielle, catalysé à l'aide d'une base, le dispersant sélectionné est obtenu en faisant réagir :

- un acide polyacrylique de masse molaire moyenne en poids mesuré à 4000 g/mole dilué à 50% dans

l'eau, indice d'acidité 333 mg KOH/g (Sokalan CP 10 S de chez BASF) ;

- ou un acide polyméthacrylique de masse molaire moyenne en poids mesuré à 4000 g/mole dilué à 30% dans l'eau et obtenu par polymérisation de l'acide méthacrylique en présence d'acides thioglycolique catalysés par de l'eau oxygénée ;
- avec un méthoxypolyéthylène glycol de masse molaire de 350 g/mole (polyglycol M350 de chez Clariant) ou de masse molaire de 1100 g/mole (polyglycol M1100 de chez Clariant).

#### Dispersants

Des dispersants de type polycarboxylate de polyoxyde d'éthylène A-F, et, à titre de comparaison, les dispersants G et H, ont été préparés selon le second mode de préparation décrit ci-dessus. Leur composition massique est résumée dans le tableau 1 ci-après.

Tableau 1 Composition massique des dispersants

Dispersants	%PAA	%MPEG	%LiOH	Taux d'ester
A	61.10	38.18	0.76	30
B	57.41	41.87	0.71	35
C	54.05	45.28	0.67	40
D	51.27	48.09	0.64	45
E	48.68	50.72	0.60	50
F	46.33	50.10	0.57	55
G	68,04	31,512	0,448 <sup>+</sup>	40
H	50,37	41,3	0,60	40

\* PAA : Sokalan CP 10 S, sauf pour G : acide méthacrylique; + %NaOH ;  
 MPEG = polyglycol M350, sauf pour H polyglycol 1100 ; procédé de préparation selon FR 2 776 285.

Le polymère ainsi obtenu est anhydre et manipulable à température ambiante.

#### Formulation

5 Les dispersants ainsi obtenus sont ensuite formulés. On ajoute à 30% en poids de dispersant 0,5% en poids de Noramox O2 (CECA) à titre de tensioactif. On ajoute également 0,5% en poids de tributylphosphate à titre d'agent antimoussant. Le pré-mélange est neutralisé  
10 à l'aide de lessive de soude jusqu'à une valeur de pH de 7 avant d'être complété à 100% avec de l'eau.

#### Exemple d'application

15 Les formulations des dispersants obtenues ci-dessus ont été incorporés dans une composition de béton B25 de référence ayant la composition suivante pour 1 m<sup>3</sup> :

	Ciment CEM I 52.5 N	230 Kg
20	Cendres volantes Cordemais	90 Kg
	Palvadeau 12.5/20	474.5 Kg
	Palvadeau 8/12.5	316 Kg
	Palvadeau 4/8	252.2 Kg
	Palvadeau 0/4 (% hum. = 3.9%)	643 Kg
25	Eau	175 Kg

Afin d'évaluer la robustesse des dispersants, deux ciments de nature chimique différente ont été utilisés, à savoir le CEM I 52.5 N Saint Pierre La Cour et le CEM I 52.5 Le Havre. Les bétons sont réalisés suivant la norme NF EN 206-1 et T0 correspond au slump juste après la fin du malaxage qui de 55 secondes après ajout de l'eau.

A titre de comparaison, on a effectué les mêmes mélanges avec des plastifiants disponibles dans le

commerce, le Chrysoplast CER, à base de gluconate de sodium (noté CER) et le Chrysoplast 209, à base de lignosulfonate de calcium (noté 209), disponibles chez Chryso.

5 Les tableaux 2 et 3 ci-après indiquent pour chacunes des formulations de dispersant utilisées, le dosage, le rapport E/L et les valeurs de slump immédiatement après préparation (béton frais) (T0), à 30 minutes (T30), à 60 minutes (T60) et à 90 minutes (T90).

10 Après 24 heures la résistance Rc des pièces obtenues a été déterminée à 10°C (norme NF P18-421).

L'ensemble des résultats est porté dans le tableau 2 pour le ciment CEM I 52.5 N Saint Pierre La Cour et au tableau 3 pour le ciment CEM I 52.5 N Le Havre.

15

Tableau 2 Béton à base de ciment CEM I 52.5 N Saint Pierre La Cour

Formule	Dosage (%)	E/L	Slump T0	Slump T30	Slump T60	Slump T90	Rc 24h à 10°C (Mpa)
209	0.3	0.566	14.5	9.5	8	5.5	5.8
CER	0.3	0.566	16.5	11	9	8.5	4.8
A	0.3	0.558	15.5	14.5	13	10	*
B	0.3	0.582	16	16	16	15.5	4
C	0.3	0.566	15.5	14.5	15.5	14.5	4.22
D	0.3	0.566	15.5	14	13.5	12.5	4.32
E	0.3	0.566	15	15	15	15	7.4
F	0.3	0.583	16	14	13	10	*
G	0.3	0.514	15.5	13	10.5	9	3.9
H	0.3	0.561	16	11	8	8	4.01

Tableau 3 Béton à base de ciment CEM I 52.5 N Le Havre

Formule	Dosage (%)	E/L	Slump T0	Slump T30	Slump T60	Slump T90	Rc 24 h à 10°C (Mpa)
209	0.3	0.566	15.5	11	7.5	5.5	4.0
CER	0.3	0.547	16.5	12.5	9.5	7	2.3
A	0.3						
B	0.3	0.556	17.5	16.5	16	11	3.72
C	0.3	0.531	15.5	14	13	11	3.75
D	0.3	0.566	16	15.5	12.5	12	3.13
E	0.3	0.547	16	16.5	14	12	5.0
F	0.3						
G	0.3	0.521	15.5	13	10	8.5	4.2
H	0.3	0.529	15.5	10	<6	<6	3.83

Les résultats mettent clairement en évidence que comparés à des dispersants classiques et dans des conditions opératoires comparables, les dispersants A à F permettent de prolonger notamment le maintien de la fluidité du béton. Ainsi, on constate que même après 90 minutes, les valeurs de slump mesurées représentent encore au moins 60% de la valeur de slump mesurée à l'état frais. Généralement, ce ratio avoisine les 80%.

Par ailleurs, on constate que les dispersants utilisés selon l'invention n'affectent pas les autres propriétés du béton. Notamment, ils permettent de conserver les valeurs de résistance Rc à 24 h comparables, voire supérieures à celles obtenues avec les dispersants conventionnels.

On constate également que les résultats sont tout à fait satisfaisants pour les différents types de ciment testés. Ainsi, l'utilisation de ces dispersants n'est pas limitée à un type de ciment particulier, mais ils sont robustes et peuvent être mis en œuvre pour des compositions de béton comportant des ciments de nature

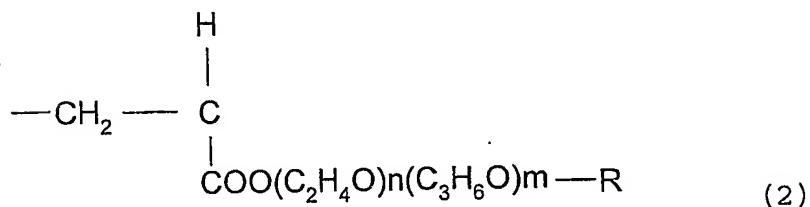
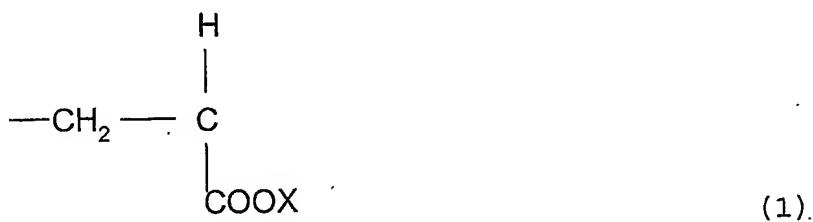
chimique différente.

Aussi, il apparaît que la présence de motifs d'acide acrylique a un effet bénéfique en termes de maintien de fluidité des bétons. En effet, le dispersant G, préparé avec de l'acide méthacrylique, présente, à dosage et valeur de slump initial identique, des valeurs de slump T60 et T90 plus faibles que les dispersants A à F.

Enfin, la présence de chaînes polyalkoxylènes courtes dans les dispersants semble également contribuer au maintien de fluidité. Ainsi, le dispersant H à chaînes polyalkoxylène courtes, assure un maintien de fluidité plus faible comparé au dispersant C par exemple, toujours à dosage identique.

## Revendications

1. Utilisation de polycarboxylates de polyoxyalkylène comprenant au moins 75% en nombre d'un enchaînement linéaire aléatoire d'unités structurelles  
 5 (1) et (2) représentées par les formules suivantes :



10 dans lesquelles X représente un atome d'hydrogène, un métal alcalin, un métal alcalino-terreux ou un ammonium, lesdites unités structurelles (1) pouvant être identiques ou différentes ; n est un nombre entier variant de 0 à 24, m est un nombre entier variant de 0 à 24 avec  $m < n$ , les groupes d'oxyde de propylène pouvant être distribués ou non de façon aléatoire parmi les groupes d'oxyde d'éthylène, R représente un groupe alkyle ou alkényle de 1 à 24 atomes de carbone, lesdites unités structurelles (2) pouvant être identiques ou différentes ; le rapport du nombre d'unités structurelles (2) sur le nombre total des unités structurelles (1) et (2) étant compris entre 20 et 80%, seuls ou en mélange, pour améliorer le maintien de fluidité de compositions de béton ayant une valeur de slump T0 comprise entre 12 et 20 cm.

25 2. Utilisation selon la revendication 1, dans laquelle les polycarboxylates de polyoxyalkylène comprennent au

moins 80% en nombre d'un enchaînement linéaire aléatoire d'unités structurelles (1) et (2).

3. Utilisation selon la revendication 1 ou 2, dans  
5 laquelle le rapport du nombre d'unités structurelles (2)  
sur le nombre total des unités structurelles (1) et (2)  
est compris entre 40 et 60%.

4. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 3,  
10 dans laquelle m est égal à zéro.

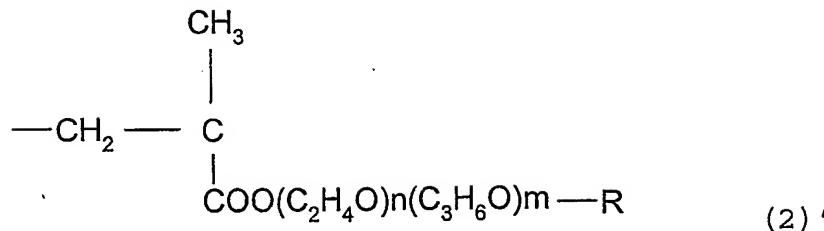
5. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 4,  
dans laquelle n est un nombre entier variant de 5 à 24.

15 6. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 5,  
dans laquelle R représente un groupe alkyle ou alcényle  
de 1 à 18 atomes de carbone.

20 7. Utilisation selon la revendication 6, dans laquelle  
R est une entité méthyle, éthyle, propyle, butyle,  
oléyle, stéaryle, palmityle.

25 8. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 7,  
dans laquelle dans 0,1 à 2% d'unités structurelles (2),  
et/ou n est égal à zéro et/ou m est différent de 0 et/ou  
R représente un groupe alkyle ou alcényle de 6 à 24  
atomes de carbone.

30 9. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 8,  
dans laquelle le polycarboxylate de polyoxyalkylène  
présente en outre au plus 25 % en nombre d'unités  
structurelles (1) et (2) représentées par les formules  
suivantes :



dans lesquelles n, m, X et R ont la signification donnée  
5 à la revendication 1.

10. Utilisation selon la revendication 9, dans laquelle le polycarboxylate de polyoxyalkylène présente 5 à 20 % en nombre d'unités structurelles (1)' et/ou (2)'.

10

11. Utilisation selon la revendication 9 ou 10, dans laquelle le rapport du nombre d'unités structurelles (2)' sur le nombre total des unités structurelles (1)' et (2)' est compris entre 40 et 60%.

15

12. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 11, dans laquelle le polycarboxylate de polyoxyalkylène présente une masse moléculaire est comprise entre 7000 et 50000 g/mol.

20

13. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 12, dans laquelle le polycarboxylate de polyoxyalkylène se présente sous forme de solution aqueuse à 20 à 40% d'extrait sec.

25

14. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 13, dans laquelle le polycarboxylate de polyoxyalkylène est

ajouté à la composition de béton à raison de 0,2 à 0,8% en liquide par rapport au ciment.,

15. Composition de béton frais ayant une valeur de  
5 slump T0 de 12 à 20 et comprenant le dispersant spécifié  
dans les revendications 1 à 14.